

## Document 3

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-064577

(43)Date of publication of application : 19.03.1991

(51)Int.Cl.

D06M 14/18

B01J 20/26

(21)Application number : 01-197111

(71)Applicant : KURARAY TRADING KK  
KURARAY CO LTD  
JAPAN ATOM ENERGY RES INST

(22)Date of filing : 28.07.1989

(72)Inventor : NAGOSHI KAZUO  
ASANO MASAJI  
OKAMOTO JIRO  
SUGO TAKANOBU

## (54) AGGREGATE OF HIGH-FUNCTIONALITY ULTRAFINE CONJUGATE FIBER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aggregate of high-functionality ultrafine conjugate fiber capable of collecting metallic ion in high efficiency and composed of a nonwoven fabric having a specific apparent density by introducing a specific graft part having amidoximated functional group into a skeleton fiber having a specific diameter.

CONSTITUTION: A fiber aggregate having an apparent density of 0.1-0.5g/m<sup>3</sup> and composed of skeleton fibers having an average diameter of  $\leq 5\mu\text{m}$  is produced e.g. by melt-blow process and irradiated with ionizing radiation. The irradiated aggregate is graftpolymerized with acrylonitrile monomer and  $\geq 50\text{wt.}\%$  of the skeleton fiber is amidoximated to obtain the objective aggregate of high-functionality ultrafine conjugate fiber containing introduced functional group and having high durability. The aggregate can collect metallic ion in high efficiency.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-64577

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

D 06 M 14/18  
B 01 J 20/26

識別記号

庁内整理番号

E

9048-4L  
6939-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高機能性極細複合繊維集合体及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-197111

⑰ 出 願 平1(1989)7月28日

|         |                |                                   |
|---------|----------------|-----------------------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 名 越 一 夫        | 大阪府大阪市中央区平野町2-5-4 クラレトレーディング株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 浅 野 正 司        | 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内           |
| ⑲ 発 明 者 | 岡 本 次 郎        | 群馬県高崎市綿貫町1233 日本原子力研究所内           |
| ⑲ 発 明 者 | 須 郷 高 信        | 群馬県高崎市綿貫町1233 日本原子力研究所内           |
| ⑳ 出 願 人 | クラレトレーディング株式会社 | 大阪府大阪市中央区平野町2-5-4                 |
| ㉑ 出 願 人 | 株式会社クラレ        | 岡山県倉敷市酒津1621番地                    |
| ㉒ 出 願 人 | 日本原子力研究所       | 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号                 |
| ㉓ 代 理 人 | 弁理士 本 多 堅      |                                   |

明 細 書

1. 発明の名称

高機能性極細複合繊維集合体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 平均直径5 $\mu$ m以下の骨格繊維に、骨格繊維の重量の50%以上のアミドキシム化された官能基を持つグラフト部分を有する繊維からなり、見掛け密度が0.1をいし0.5 $g/cm^3$ である高機能性極細複合繊維集合体。

(2) 平均直径5 $\mu$ m以下の骨格繊維からなる繊維集合体を製造し、電離性放射線照射し、ニトリル基を含有し、該ニトリル基をアミドキシム基に変換しうる単量体を用いて繊維集合体の繊維にグラフト重合し、該ニトリル基をアミドキシム化することよりなる高機能性極細複合繊維集合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属イオンの捕集に使用できる高機能性極細複合繊維集合体に関する。

(従来の技術)

繊維を改質して水中或いは空気中のイオン、特に安全上望ましくない重金属イオンを捕集して除去すること、又は産業上必要な金属イオンを捕集することは既に試みられているが捕集効率が充分でなかつた。例えばアミドキシム化された基を持つ吸着体を使用して金属イオンを回収する方法については、J.Okamoto and others, J.Appl.Pol.Sci., 30, 2967 (1985)、H.Omichi and others, Sep. Sci. Technol., 20, 163 (1985)、H.Omichi and others, Ibid., 21, 299 (1986) 特開昭53-126088号、特開昭58-205543号、特開昭58-205544号等があり、また、イオン交換体を支持させたイオン交換繊維を含む生地については特開昭62-276049号、特開昭62-298359号等が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

湖沼・河川水、海水、また生活排水、産業用水・排水などの溶液から積極的に金属イオンを捕集回収したり、或いは捕集除去したりする試みは官

能基を付けた繊維、樹脂、フィルムなどで既に種々試みられているが従来技術でえられるものを使用しているために捕集効率が充分でなかつたり、また、これら繊維、樹脂、フィルムの使用条件での強度が充分でなかつたりするため実用性が不十分であつた。本発明の目的は、捕集効率が高く、且つ耐久性のある高機能性極細複合繊維集合体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は平均直径 $5\mu\text{m}$ 以下の骨格繊維に、骨格繊維の重量の $50\%$ 以上のアミドキシム化された官能基を持つグラフト部分を有する繊維からなり、見掛け密度が $0.1$ ないし $0.5\text{ g/cm}^3$ である高機能性極細複合繊維集合体である。

また、本発明は平均直径 $5\mu\text{m}$ 以下の骨格繊維からなる繊維集合体を製造し、電離性放射線照射し、ニトリル基を含有し、該ニトリル基をアミドキシム基に変換しうる単量体を用いて繊維集合体の繊維にグラフト重合し、該ニトリル基をアミドキシム化することによりなる高機能性極細複合繊維集

合体の製造方法である。

一定重量・体積の機能性繊維集合体を用いて効率良く金属イオンを捕集するには、極細繊維を使用して表面積を大きくし、ここにアミドキシム化された官能基を多く持つようにすることが必須である。既に挙げた文献においても繊維の表面が重要なポイントになると述べられている。本発明が主として述べる方法によれば特殊な紡糸方法を用いた場合には、極めて効率よく表面積の大きい極細繊維とその集合体を同時に作ることができる。

本発明に用いる繊維の平均直径は $5\mu\text{m}$ 以下である。非常に細くなると繊維 $1\text{ g}$ 当りのアミドキシム基量は多くなるが、不織布密度が高くなり、またアミドキシム化により繊維が水中で膨潤して海水の透過を妨げるため繊維の平均直径は $2\sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。本発明に用いる極細骨格繊維を造る方法は従来公知の方法を用いることが出来る。例えば、第一の方法として、合成樹脂を微細ノズル孔から少量ずつ押出して高速で巻き取る方法があるが生産性が低いのが問題である。又、第二の方

-3-

-4-

法として、互いに溶解性の異なる二つ以上の合成高分子重合体を用いて海島構造繊維を造り、海成分除去により極細繊維状島成分を残すことにより極細繊維を造る方法があるが特殊な口金や、海成分の除去など特別処理が必要でコストの高いのが難点である。第一の方法によりえられた極細繊維を公知の方法にて不織布化することは出来るがかなり難しく、繊維の太さは $10\mu\text{m}$ くらいが限界で、それより細いものは水流絡合の方法などを適用する必要があり付加工程が必要である。また第二の方法では海島繊維から予めウェブを作り、次いで海成分を溶剤で除去することにより極細繊維集合体とすることが必要である。

以上述べた既存の方法でも極細繊維集合体を作ることには出来るが、より効率的に極細繊維を得るにはメルトブローン法が有効で、これによれば極細の骨格繊維が容易にできるだけでなく、この繊維からなる不織布状繊維集合体も同時に造ることが出来る為、本発明の基材となる極細繊維集合体を形成するための最も望ましい方法である。

-5-

ここで言うメルトブローン法とは、熱可塑性重合体を溶解押出しし、多孔オリフィス状ノズルから吐出すると同時に、該ノズルに隣接する気体噴出用孔或いは隣から噴出する高圧高速気体によつて吹き飛ばすことによつて極細繊維流とし、該極細繊維流をベルトコンベア状あるいはドラム状の捕集機上で捕集することによつて不織布状の極細繊維集合体を得るものである。一般的には、特開昭49-10258号公報、特開昭49-48921号公報、特開昭50-121570号公報においてはメルトブロー法、特開昭50-46972号公報では溶解ブロー成形法、或いは特公昭44-25871号公報ではジェット紡糸法の名称で知られるものである。

本発明に用いるメルトブローン法に依れば、平均直径 $5\mu\text{m}$ 以下の繊維を容易に造ることが出来る。使用する合成重合体としては熱可塑性のものであれば何でも良く、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸エス

-6-

テル、ポリスチレン、或いはこれらの共重合体、ポリ(エチレンービニルアルコール)共重合体、ポリ(テトラフロロエチレンーエチレン)共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンエラストマーなどが使用できる。なかでもポリプロピレンは本発明方法のグラフト重合に使用する放射線に対するラジカルの出来易さ、ラジカル安定性、骨格繊維としての疎水性、耐熱性の点などでもつとも望ましい合成重合体である。

勿論、本発明の基材となる微細繊維集合体は、前述した通りメルトブローン法以外の方法でも製造可能であり、それらの方法は既に不織布を製造する方法に運用されている。

既に述べた如く従来は骨格繊維として $5\mu\text{m}$ 以上、特に普通の繊維として $15\mu\text{m}$ 以上、時には $40\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ の繊維が使われてきた。これは入手の容易さ、骨格繊維として使用し布地などの製品形態に加工する場合の加工の容易さ、変性グラフト繊維を酸・アルカリ中、高温・紫外線下などで長時間使用する場合の繊維製品の形態安定性など

-7-

本発明に言う見掛密度は単位面積当りの重量を測定し、この値を厚さで除して算出する。厚さはJIS L 1096の方法で測定する。

本発明では、このようにして得られた微細の骨格繊維集合体にニトリル基を含有し、該ニトリル基をアミドキシム基に変換しうる単量体をグラフトし、このニトリル基をアミドキシム化することにより高機能性微細複合繊維集合体とすることができる。これらの単量体としては、例えば、アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、クロトンニトリル、メタクリロニトリル、クロルアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルメタクリレート等があり、これらを単独で、或いは2●以上を混合して用いることができる。一般には、手近かに入手できるアクリロニトリルを使用するのが実際的である。

グラフトさせる方法としては骨格繊維集合体の窒素などの不活性気体存在下での電離性放射線による照射、及びそれに引き続くグラフト反応を行う方法がよい。電離性放射線の照射後モノマーを

-9-

を考慮したためと思われるが、本発明で述べるとく本発明の方法によれば容易に、 $5\mu\text{m}$ 以下の微細繊維の集合体を得られ、これのグラフト化、変性後の後の高機能性微細複合繊維集合体の使用では、期待通りの高効率を得られ、形態安定性にも問題がなかつた。

メルトブローン法による場合繊維集合体の見掛密度は吐出ノズルと、捕集するベルトコンベア間の距離、吐出する熱可塑性樹脂の単位時間当りの量、ベルトコンベアの移動速度及び捕集後のプレス条件により調節することが容易である。

グラフト条件によつても異なるが、骨格繊維集合体の見掛密度は $0.03\text{g}/\text{cm}^2$ ないし $0.25\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましい。 $0.03\text{g}/\text{cm}^2$ より小さい場合には、繊維量が少なすぎるためグラフト化及び変性後の官能基量が不十分で効率よい複合繊維集合体とはならず、逆に $0.25\text{g}/\text{cm}^2$ より大きいと変性後に水中に於て使用する場合、流れに対する抵抗が大きくなり過ぎて効率が悪いものになってしまう。

-8-

導入することによりホモポリマーの発生を抑制することが出来るが、更に不活性気体下の照射によりパーオキサイドラジカルの発生を防ぐことが出来る。これによりグラフト重合時のホモポリマーの生成を最少限に抑えることが出来る。電離性放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線、加速電子線などがあるが電子線発生装置による加速電子線で骨格繊維を照射し、骨格繊維上に活性ラジカルを作つてグラフト重合の開始点とするのが実際的である。照射量はグラフト条件とかねあいで決めればよいが、一般には、大線量照射でラジカル量を多くしてグラフト重合開始点を多くするのが、効率よく高機能性微細複合繊維集合体を作るのに望ましく、 $1\text{Mrad}$ 以上望ましくは $5\text{Mrad}$ 以上、 $50\text{Mrad}$ 以下の照射が必要である。照射量が多すぎると骨格繊維の変質を招き、又、照射に大エネルギーを要し実際的でない。

電離性放射線の照射後、ニトリル基を含有し、該ニトリル基をアミドキシム基に変換しうる単量体の気相中或いは溶液下液相中でグラフト反応が

-10-

行われる。グラフト反応は、グラフト率50%以上になるまで行われる。グラフト率50%未満では、変性後のアミドキシム量が不足で十分な効果を発揮する高機能性極細複合繊維集合体とはならない。又、グラフト量が多すぎて、変性後の繊維集合体の見掛け密度が $0.5 \text{ g/cm}^3$ を超すようになると例えば水中で使用する場合の流水に対する抵抗が大きくなり過ぎ、捕集イオンを含んだ新鮮水との接触が不十分で効率よく捕集が行われなくなってしまう。従つてグラフト反応は使用する繊維集合体の見掛け密度との差によつて決める必要がある。

グラフト繊維のアミドキシム化はヒドロキシルアミンを用いる公知の方法で行うことが出来る。本発明の高機能性極細複合繊維集合体の金属イオンに対する捕集性能は、既に述べた条件の他、繊維集合体の形状等によつても異なるが、更に、最も捕集効率の良いアミドキシム基濃度としては、高機能性極細複合繊維集合体1g当り、3ないし30 meqである。3 meq/g以下では、アミドキシム基濃度が不十分で効率が悪く、又30 meq/g

-11-

集合体を走査型電子顕微鏡で観察したところ繊維が互にゆるく絡合した不織布を形成しているのがわかった。このメルトブローン不織布の目付は捕集機速度をメルトブローン装置当りの吐出量に対して調整設定した結果50 g/m<sup>2</sup>、見掛け密度は $0.1 \text{ g/cm}^3$ であつた。又、得られた不織布を走査型電子顕微鏡で観察し、構成する繊維の平均的線度を求めたところ約3 μmであつた。即ち本発明の方法により繊維の極細化とこの繊維を用いた集合体とが一挙にえられたことになる。

## 2. 高機能性極細複合繊維集合体の製造

1. で得られた繊維集合体を窒素下で電子線発生装置を用い、2 MeV、1 mA の電子線で20 Mrad の照射を行い引き続きアクリロニトリルモノマーに浸漬し、窒素下で50℃、1時間のグラフト反応を行つた。グラフト率は300%であり、これは25 μm径の通常のポリプロピレン繊維不織布を用いた場合の同条件下のグラフト率(1時間でグラフト率120%、4時間で150%)に比べ表面積の大きいメルトブローン不織布の効果が十分に

-13-

以上になると、繊維集合体の親水性が大きくなりすぎて形態安定性が悪くなるほか、表面で有効に作用するアミドキシム基の濃度が相対的に小さくなり効率が落ちてしまう。

## 〔実施例1〕

### 1. メルトブローン法による骨格繊維集合体の製造

ポリプロピレン・ペレット状ポリマー〔メルトフローレート=30〕を、特開昭49-48921号公報等に記載されるメルトブローン装置において、直径0.3 mmの紡糸ノズルを1 mm間隔に一列に配列し、その両側に0.2 mm厚さのスリット状気体吐出孔を有するものを用いて、ポリマー溶融温度300℃、紡糸ノズル当りの吐出量0.2 g/分、スリット状気体吐出孔から噴出するブローン用空気温度を300℃、ブローン用加熱空気圧力を2.2 kg/cm<sup>2</sup>の条件でメルトブローンを行つた。この時、メルトブローン噴射繊維流は、紡糸ノズルの下方20 cmの位置を走行するネット状ベルトコンベア捕集機で捕集して繊維集合体をえた。この

-12-

出ていることを示している。次ぎに、ヒドロキシルアミン3%メタノール水溶液(メタノール/水=50/50)中でグラフトされたアクリロニトリルのアミドキシム化を行つた。得られた高機能性極細複合繊維集合体の中のアミドキシム基量は9.5 meq/1gであり、見掛け密度は $0.162 \text{ g/cm}^3$ であつた。

### 3. 金属イオンの捕集

2. でえられた高機能性極細複合繊維集合体0.1 g(5 cm×1 cm位の大きさです)をとり、海水50 mlの中に入れて振盪した。1日後、この高機能性極細複合繊維集合体を取り出し、0.1 N塩酸を用いて吸着されたウラニルイオンを溶離し、発色剤アルセナゾⅢを加えた後、吸光測定を行つて、吸着されたウラニルイオンの定量を行つた。その結果、0.125 mg/1g繊維のウラニルイオンが捕集されていることが判つた。これは、通常の太さ(25 μm)の繊維を使用して作り、アミドキシム基量が同じ不織布を使用した場合の0.05 mg/1g繊維に比べ極めて効率よく、本発明の方法が

-14-

優れたものであることを示している。

〔比較例 1〕

1. メルトブローン法による骨格繊維集合体の製造

実施例 1 と同じポリプロピレン・ベレット状ポリマーを用い、筋糸ノズル当りの吐出量を  $0.3 \text{ g/分}$ 、ブローン用加熱空気圧力を  $1.8 \text{ kg/cm}^2$ 、ネット状コンベアをノズルの下  $30 \text{ cm}$  に設置した条件でメルトブローンを行つて直径約  $10 \mu\text{m}$  の繊維からなる不織布をえた。このメルトブローン不織布の目付は  $70 \text{ g/m}^2$ 、見掛密度は  $0.08 \text{ g/cm}^2$  であつた。

2. 高機能性極細複合繊維集合体の製造

1. で得られた繊維集合体に  $20 \text{ Mrad}$  の放射線を照射後、アクリロニトリルモノマーと  $40^\circ\text{C}$ 、8 時間接触させてグラフト重合反応を行い、グラフト率  $300\%$  の繊維を得た。次いで、 $3\%$  ヒドロキシルアミンを用いてアミドキシム化を行なつて官能基を導入し、高機能性極細複合繊維集合体を得た。この繊維集合体中のアミドキシム基量は重

-15-

シンを用いて、 $\frac{\text{目付}}{200} \text{ g/m}^2$ 、見掛密度  $0.09 \text{ g/cm}^2$  の不織布を作つた。この不織布を塩化カルシウムのメチルアルコール溶液中に浸漬して、海島繊維のナイロンを溶出させ、メチルアルコールで洗浄して、ポリプロピレンの極細繊維からなる不織布を得た。ナイロン溶出工程中の形態変化で、不織布は  $\frac{\text{目付}}{120} \text{ g/m}^2$ 、見掛密度  $0.11 \text{ g/cm}^2$  となつた。

この不織布に  $20 \text{ Mrad}$  の照射、続いてアクリロニトリルのグラフト反応を行い、グラフト率  $300\%$  の繊維を得た。次いでアミドキシム化を行つたのち得られた不織布中のアミドキシム基量は  $12.5 \text{ meq/g}$  であり、見掛密度は  $0.16 \text{ g/cm}^2$  であつた。

続いて実施例 1 と同様にして海水中のウラニルイオンの捕集を行つたところ 1 日で  $0.090 \text{ mg/g}$  繊維のウラニルイオンが効率良く捕集された。

〔発明の効果〕

本発明の高機能性極細複合繊維集合体を用いて、効率良く金属イオンの捕集をすることができる。

-17-

量増加測定の結果  $9.0 \text{ meq/g}$  であり、繊維集合体の見掛密度は  $0.131 \text{ g/cm}^2$  であつた。

3. 金属イオンの捕集

2. でえられた高機能性極細複合繊維集合体を用いて実施例 1 と同様にして海水中のウラニルイオンの捕集を行つたところ 1 日で  $0.075 \text{ mg/g}$  繊維のウラニルイオンが捕集された。この結果を実施例 1 と比較すると、アミドキシム基量がほぼ同じでも、繊維が太い場合はアミドキシム基が繊維中に存在するためか、ウラニルイオンの捕集には充分役立たないことを示している。

〔実施例 2〕

6 ナイロンベレット 50 部、ポリプロピレンベレット 50 部を溶融混合して、口金より押し出し、6 ナイロンが海、ポリプロピレンが島となつている直径  $17 \mu\text{m}$  の海島繊維をつくつた。この海島繊維の断面を走査型電子顕微鏡で調べたところ、平均直径  $0.5 \mu\text{m}$  の島、約  $1000$  本から出来ていることが判つた。この繊維に希釈を施し、 $51 \text{ mm}$  に切断し、クロスラッパ、ニードルパンチングマ

-16-